

<資料>亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理について

著者	戸沢 一光
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	28
号	2
ページ	237-253
発行年	1973-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32666

亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理について

戸 沢 一 光*

1. 緒 言

亜鉛製錬は乾式製錬と電解製錬に大別される。しかし新しい乾式製錬法として溶鋳炉法 (ISP) が開発されたとはいえ、世界の亜鉛生産量の約 60% は電解製錬によっている。この傾向はわが国においても同じであり、共同製錬所として ISP 方式を採用して八戸製錬 (株) 八戸製錬所が建設されて以後は、三井金属彦島製錬所、秋田製錬飯島製錬所の二つの新製錬所はともに電解製錬方式を採って建設されたものである。したがって亜鉛焼鋳を浸出した後に残る稀酸に難溶の亜鉄酸亜鉛 (Zinc ferrite, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは ZnFe_2O_4) からなる浸出残渣の量は世界的にも増大の傾向にあり、その処理法は Zn の収率を向上させるのみならず、他の有価金属の回収をも含め、環境汚染防止の上からも更めて考え直す時期に来ているように思われる。

2. 亜鉛製錬浸出残渣について

わが国の亜鉛製錬における国内鋳と輸入鋳との比率は昭和 42 年を境として逆転し、輸入鋳の処理量が国内鋳を上廻り、ともに複雑化している傾向にある¹⁾。このことは第 1 表に示した秋田製錬飯島製錬所において最近処理されている亜鉛精鋳の分析例 (第 1 表) からもうかがえる²⁾。秋田製錬飯島製錬所建設の目的の一つは黒鋳出亜鉛精鋳の処理にあったと思われるが、第 1 表の示すようにわが国における最大の資源であり、その複雑さにおいては他に類を見ないと思われていた黒鋳出亜鉛精鋳に匹敵する外国鋳の処理も行われている。

亜鉛精鋳中の Fe は閃亜鉛鋳の Zn の一部と置換して存在するものの外、パイライト、マーカサイト、ピロタイトとしても随伴し、浮選技術の進歩によってもこの Fe を完全に分離することは不可能であり、亜鉛精鋳は 7~14% Fe を含有するのが普通である。したがってこの酸化焙焼におい

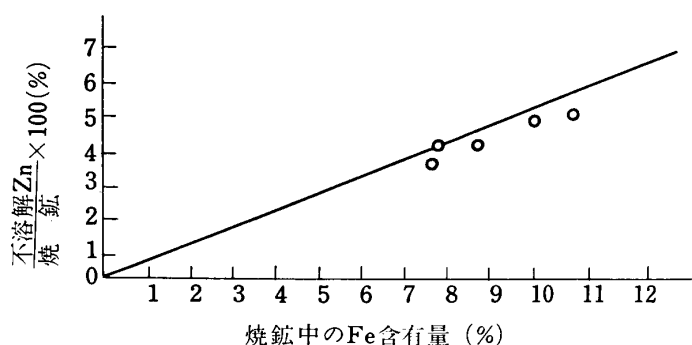
第 1 表 秋田製錬飯島製錬所亜鉛精鋳分析例²⁾

鋳 種			品 位 (%)											
			Au (g/t)	Ag (g/t)	Zn	Cu	Pb	Fe	S	Cd	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	BaSO ₄
内 松 堂 相 の 峰 敷 内	1.2	181	56.1	1.2	1.9	4.6	32.6	0.27	0.67	0.59	0.20	1.42		
	1.1	144	52.7	2.2	1.7	6.0	33.1	0.23	0.48	0.42	0.12	0.60		
	1.1	168	58.6	1.3	1.0	3.0	31.6	0.24	0.71	0.44	0.17	2.53		
	3.4	250	54.2	1.9	1.7	5.0	31.2	0.20	3.05	0.24	0.20	2.47		
ミルボ (ペルー)			0.9	138	57.3	0.60	1.6	3.6	32.0	0.32	1.08	1.03	0.08	Tr.
アマルチャ (メキシコ)			0.7	68	52.0	0.33	1.0	5.9	31.5	0.20	0.62	1.00	0.07	Tr.
サントンダー (ペルー)			Tr	58	48.5	0.56	0.3	11.0	31.0	0.13	2.32	2.06	0.13	Tr.
フリスコ (メキシコ)			0.1	101	56.1	0.85	1.5	6.3	31.8	0.41	1.20	0.34	0.07	Tr.
調 合			0.9	137	53.9	1.2	1.5	6.9	32.2	0.24	1.02	0.79	0.13	1.85

* 東北大学選鋳製錬研究所

1) 梅津良之：日本鋳業会誌，84 (1969)，615.

2) 沢口藤雄：硫酸と工業 (1972)，311



第1図 三菱金属秋田製錬所における焼鉛中の Fe 含有量と焼鉛中の不溶解 Zn 量との関係 (直線理論値, ○印は実測値)

ては Fe 含有量に相当するだけ Zinc ferrite が生成し損失となることは、第1図に示す森山、山本³⁾による三菱金属秋田製錬所の例、また第2表に示す三菱金属秋田製錬所²⁾、三井金属彦島製錬所⁴⁾の残渣中の Zn の状態分析結果がはっきり示している。わが国の主要亜鉛電解製錬所の亜鉛精鉛品位と浸出残渣品位をまとめると第3表となる。Raeder ら⁵⁾は浸出残渣の組成範囲を調査し、第4表に示す組成範囲にあるといっている。

3. 浸出残渣処理の各種方式について

浸出残渣の処理法としては各種の乾式、湿式両法が用いられ、わが国においては乾式法が主である。これらの各種方式については高島⁶⁾が第5表に示す明確な比較検討を行っており、今後われわ

第2表 浸出残渣中 Zn の状態分析例
三菱金属秋田製錬所³⁾ 三井金属彦島製錬所⁴⁾

ZnFe ₂ O ₄	94.9%	ZnFe ₂ O ₄	16.17	(76.3)
ZnSiO ₃	1.8%	ZnSiO ₃	0.79	(3.7)
ZnO	2.2%	ZnO	1.16	(5.5)
ZnSO ₄	1.1%	W.S.	2.30	(10.8)
		ZnS	0.78	(3.7)
計	100.0%	計	21.20%	(100)

第3表 わが国主要亜鉛電解製錬所の亜鉛精鉛と浸出残渣分析例

製 錬 所	亜鉛精鉛品位 (%)						浸出残渣品位 (%)					
	Zn	Fe	S	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	S
三菱 秋田	51.8	8.1	31.7	0.72	1.3	0.21	19.7	31.5	—	1.21	0.19	2.5
三菱 細倉	57	6~7	35	0.3	0.5	0.3	20~21	27~28	3~4	0.5~0.6	0.15~0.25	
日曹 会津	50.7	10.4	32.1	0.38	1.6	0.38	22.0	28.7	3.4	0.8	0.28	5.5
東邦 安中	51.5	8.6	32.0	0.5	2.0	0.3	20~22	23.5~26.5	3.0~4.5	0.6~0.8	0.18~0.30	5.0~5.5
三井 彦島	50.6	9.6	30.7	0.42	1.04	0.26	21.2	30.8				
三井 神岡	58.1	5.4	31.3	—	0.40	—	20.1	28.4	2.15	0.37		
秋田 飯島	53.9	6.9	32.2	1.2	1.5	0.24	14.3	24.3	4.3	2.0	0.16	

3) E. Moriyama, Y. Yamamoto : AIME World Symp. on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, (1970) Vol.2, 198.

4) K. Shimokawa, T. Takesue : Joint Meeting MMIJ-AIME, (1972) No. T IV c 2.

5) A. Raeder, H. Junghan, H. Kudelka : J. Metals, (1939) No. 8, 31.

6) 高島 正 : 第19回非鉄金属製錬研究懇談会資料 (1971).

れがこの問題を考える場合に非常に有益な資料である。

従来浸出残渣処理法の基本的な考え方は乾式湿式の別を問わず Zn のみを抽出するということであった。しかし残渣中に含まれる Zn 以外の有価金属をも完全に回収するためには、酸に不溶の SiO_2 、溶解度の小さい硫酸塩を形成する Pb, Ca, 稀硫酸に不溶の Ag 以外の有価金属を Fe も含めてすべて溶解した後、これらを分離回収する湿式法の可能性も検討されてよい。何故ならばこの方式は亜鉛電解製錬系統内に組み込むことができるという大きな利点の上に、公害規制の厳しい昨今比較的管理しやすい水溶液を取扱う方法であるからである。

第4表 浸出残渣の成分範囲⁵⁾

Zn	14~28%
Fe	18~45%
Cu	0.35~2.7%
Pb	0.7~6.0%
Cd	0.06~0.5%
Ag	80~1200g/t
As	0.07~0.4%
Sb	0.015~0.04%
Sn	0.02~0.65%

第5表 残渣処理各種方式の特徴と動向⁶⁾

方 式	実施箇所	特 徴	改 善 の 方 向
ウェルツ法	日曹会津	○技術的に安定 ○設備簡単 ○燃料、還元剤の使用量が多い ○クリンカー中の Ag, Cu の回収面倒	○Zn20% 以上原料 payline ○熱効率の向上 (排ガス→ボイラー→発電)
フューミング法	三井三池	○Flexibility 大 ○他の製錬法と併合、実施可能 ○前段処理 (B.F.) で Pb, Cu, Ag, Au 回収可能 ○バッチ操業、燃料率が高い	○米国依然全盛、今後とも地道な発展期待 ○Port Pirie : Stock Pb-slag も処理 ○Oil Fuming (ブルガリヤ) 連続操業 Cap. 30% up, 燃料工数減
半熔鋳炉法	三井三池	○特殊 B.F. の安定操業 ○含炭素鋳滓に有利 ○鉛一部粗鉛で回収 ○Unit Cap. 小、低品位マットの生成	○Unit Cap. の増大 ○廃熱回収による熱効率の向上 (排ガス→ボイラー→発電)
電熱フューミング法	三井神岡	○亜鉛、鉛メタルとして回収 ○Unit Cap. 小、バッチ操業 ○電力消費型 (7000KWH/tZn)	○Unit Cap. の増大 ○操業連続化
電熱蒸留法	東邦安中	○有価物の完全回収 ○製品→三号亜鉛華相当品 ○電力消費型 (5000KWH/t 亜鉛華)	
ISP 処理*	八戸製錬 八戸	○有価物の完全回収 ○Fe 含有量高くなると Flux を多量要し、望ましくない。	
硫酸化焙焼法*	三菱秋田	○亜鉛電解製錬系統内で実施可能 ○S バランスに問題	
ジャロサイト法	Risdon Odda	○亜鉛電解の系統内で実施可能 ○低コスト ○Pb, Ag の濃縮可能 ○S バランス制御可能 日本の現状では Fe 残渣の廃棄処分困難 (公害問題上)	○近年脚光→新電解工場競って採用の気運 (特に欧州にて発達) ○日本の現状では公害対策上渣処理 (海洋投棄、埋立て) 困難
ヘマタイト法	秋田製 錬飯島	○有価物の完全回収 ○廃棄物なし (公害対策上好ましい) ○工程複雑	

* は筆者追加

この湿式処理法の問題は

(1) 浸出残渣の合理的浸出法の解決

(2) 残渣浸出後の溶液中に存在する多量の Fe の除去法の開発

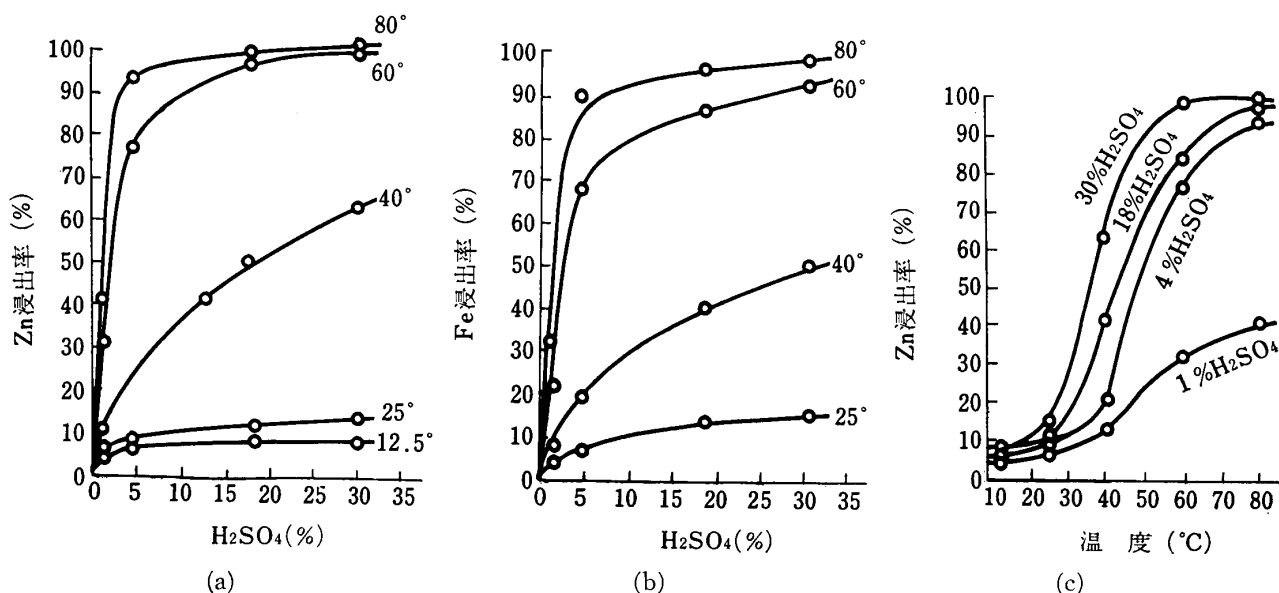
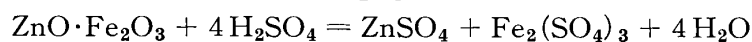
の2点に集約される。以下この2点について最近までの研究成果，実操業報告をもとに考察してみることとする。

4. 浸出残渣の溶解について

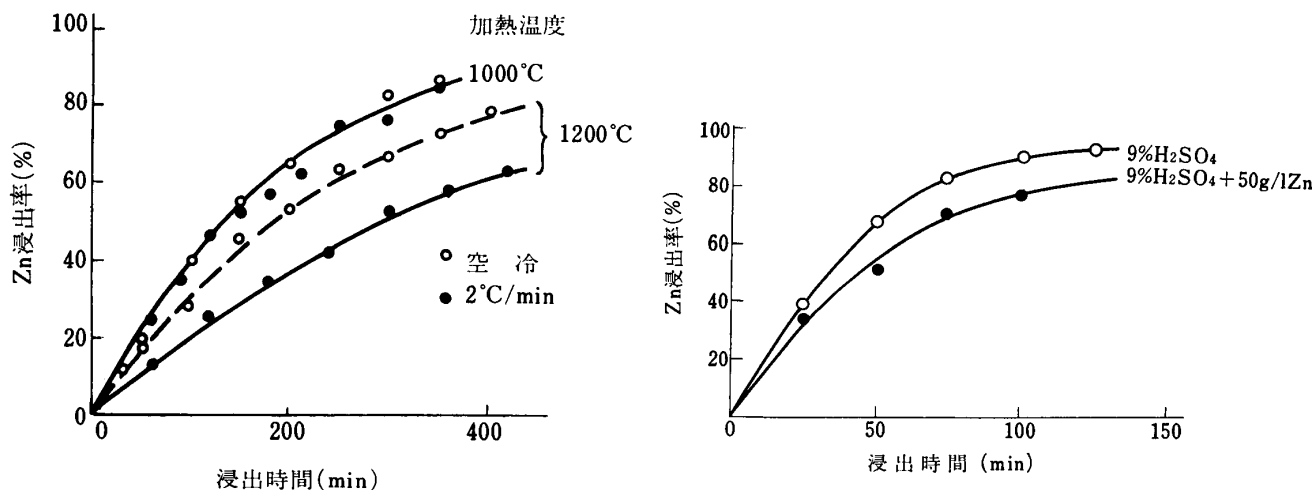
4.1 大気圧下の浸出

浸出方式を亜鉛電解製錬系統内に組み入れる方式として考えるとき，浸出残渣の溶媒は物量収支の上からも，また亜鉛電解に害を及ぼさないという考慮からも電解尾液以外は考えられない。したがって電解尾液による合理的溶解法を開発せねばならないことになる。

浸出残渣の主構成物は Zinc ferrite $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であり，これは硫酸と反応し



第2図 亜鉄酸亜鉛の硫酸への溶解⁷⁾
 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ZnO 33.6%) 6hr 浸出



第3図 亜鉄酸亜鉛の酸溶性におよぼす冷却速度の影響⁸⁾ (9% H_2SO_4 , 80°C 浸出)

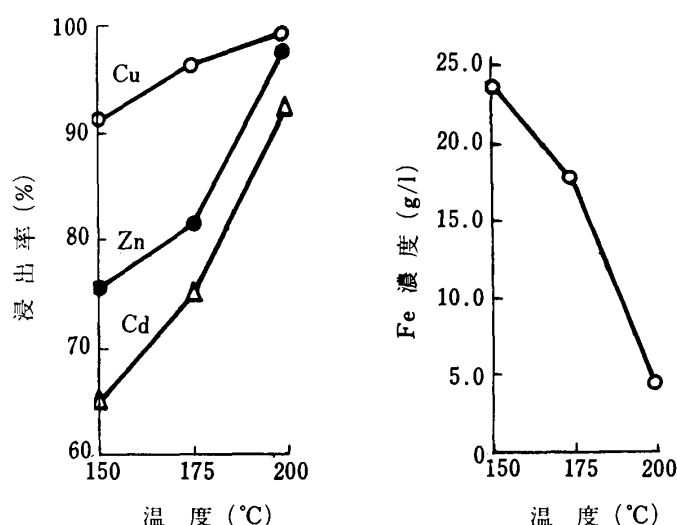
第4図 亜鉄酸亜鉛の酸溶速度におよぼす Zn^{2+} の影響⁹⁾ (80°C)

により溶解する。小川⁷⁾ は人工 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ について実験を行ない、第 2 図のような結果を得、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を溶解するには硫酸濃度を高くするよりは浸出温度を高くする必要があることを示した。すなわち浸出温度を 80°C とすれば、 H_2SO_4 200 g/l の溶液でも 95% 以上浸出可能であることを示している。たゞしこの場合残渣中の Fe も同じ割合で溶解し、浸出液中の Fe 量は可成りの量に達する。

新居、久松⁸⁾ は稀硫酸に溶解しやすい $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成条件を見出すため実験を行なっている。その結果高温で焙焼し空冷したものの方が徐冷したものよりも酸化鉄の固溶、熱解離に伴う格子欠陥、格子ひずみにより活性となり、酸溶性のよいことを示した (第 3 図)。またその実験の過程で $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の硫酸への溶解速度におよぼす Zn^{2+} の影響も検討しており、第 4 図に示すように Zn^{2+} の存在は $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の溶解をおくらせる結果を得ている⁹⁾。

4.2 加圧浸出

浸出残渣の溶解を促進する因子の中で温度がもっとも大きい影響を与えるから、温度を溶媒である電解尾液の沸点以上にするのが試みられた。Yaroslavtev, Smirnov¹⁰⁾ は 200°C までの溶解について実験を行ない、Zn, Cu, Cd の浸出率は高温ほど上昇し、その上浸出液中の Fe は加水分解により高温ほど低下し、 200°C においては 5 g/l 程度になることを示した (第 5 図)。このことから最適浸出条件を決定し、浸出残渣を処理して得られた浸出液組成、浸出後の残渣組成について第 6 表の結果を得ている。



第 5 図 浸出残渣の加圧浸出¹⁰⁾ (溶媒 150 g/l H_2SO_4 , パルプ濃度固/溶=1/7, 酸素分圧 1~2 atm, 浸出時間 1 hr)

Jennings, McAndrew¹¹⁾ も同様の実験を行ない、最適条件を決定し、この条件の下で浸出残渣を処理したときの亜鉛焼鉱浸出工程全体の Zn の収支を求め、焼鉱中 Zn の 95% を回収しようと報告している (第 7 表)。

4.3 還元状態における浸出

化学分析において Fe_2O_3 は還元性の酸である塩酸にはよく溶解することが知られている。また

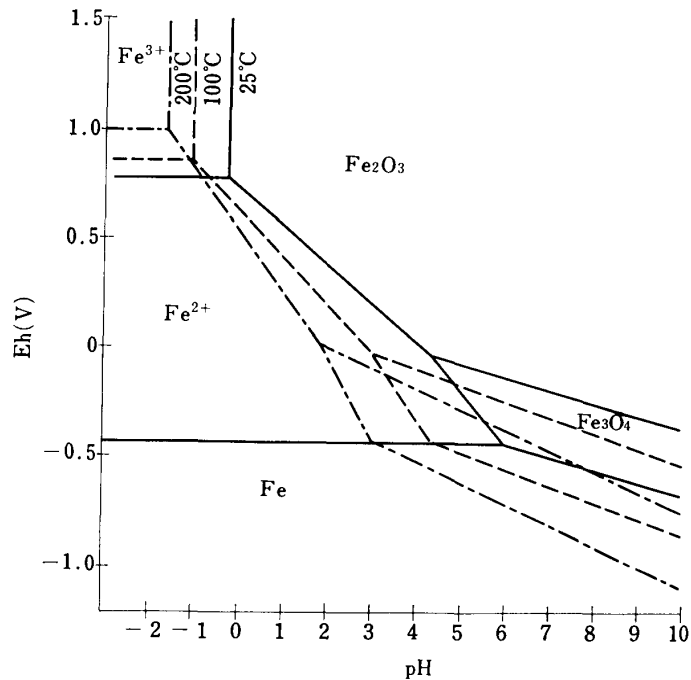
7) 小川芳樹：日本鋅業会誌，**47** (1931)，111.

8) 新居和嘉，久松敬弘：日本鋅業会誌，**82** (1966)，846.

9) 新居和嘉，久松敬弘：日本鋅業会誌，**80** (1964)，95.

10) A. S. Yaroslavtev, V. I. Smirnov：Tsvetnye Metally, **6** (1965) No. 5, 31.

11) P. H. Jennings, R. T. McAndrew：7th Annual Conference of Metallurgists of Canadian Inst. of Min. Met., Vancouver, 1968.

第6図 Fe-H₂O系電位-pH図 ([Fe]=1.0 M)第6表 浸出残渣の加圧浸出¹⁰⁾

最適浸出条件：浸出温度 200°C, 固/液=1/6.7~7.0, P_{O_2} 1~2atm,
溶媒： H_2SO_4 150g/l, Zn 45g/l

	Zn	Fe	Cu	Pb	Cd	S	As	SiO ₂	H ₂ SO ₄
浸出残渣 (%)	19.07	21.07	6.89	3.2	0.20	5.88	0.31	7.3	—
浸出後残渣 (%)	0.5~1.0	44~48	0.2	7~8	0.03	—	—	10~20	—
浸出液 (g/l)	70~72	4~6	9.5~10.1	—	0.25~0.27	—	0.31~0.40	0.09~0.11	55~65

第7表 浸出残渣を加圧浸出処理したときの亜鉛焼鉍浸出工程における Zn 収支¹¹⁾

加圧浸出条件：温度 200°C, パルプ濃度 電解尾液/残渣=3~7.5/1 浸出時間 4hr,
最終酸濃度 H_2SO_4 20g/l

浸出率：Zn 80% 以上, Cd 66% 以上

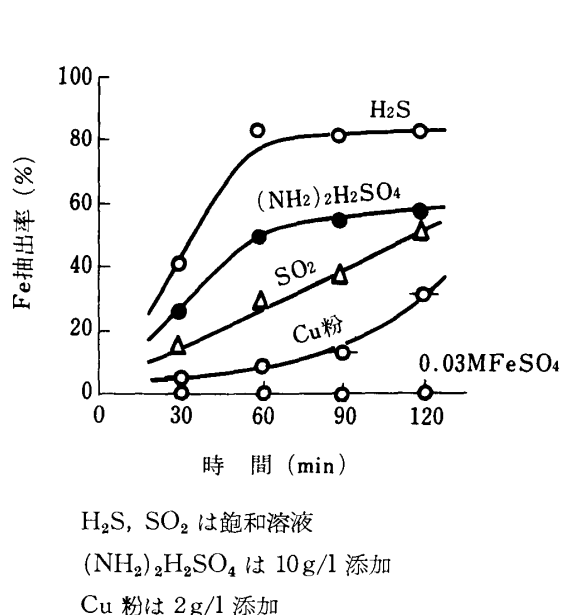
焼鉍中 Zn 1000 lb について

第1段浸出（中性浸出）へ	1000
浸出液（浸出率 88%）	880
残渣	120
第2段浸出（加圧浸出）へ	162
第1段 浸出残渣	120
ボイラー煙灰	42
浸出液 残渣から (80%)	96
煙灰から (88%)	37
残渣	29

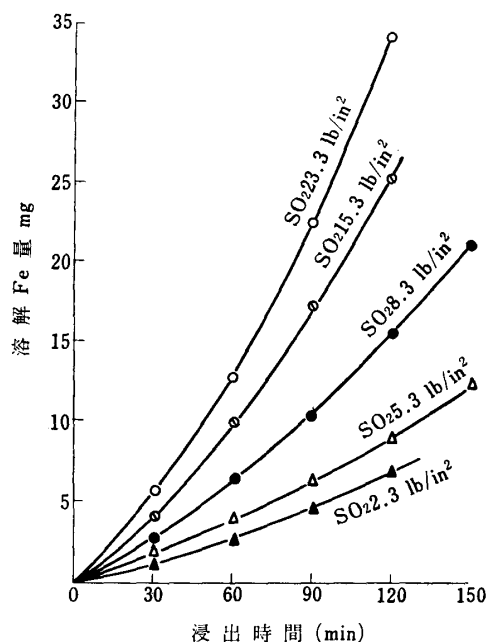
全浸出率 $(880+96+37)/(1000+42) = 0.97$

浸出途中の損失 2% とすれば

実収率 95%



第7図 還元剤添加 0.1 NH₂SO₄ による Fe₃O₄ の溶解¹²⁾
(70°C, N₂ 雰囲気)



第8図 Goethite の 0.5M HClO₄ への溶解速度
におよぼす SO₂ の影響¹³⁾

Fe-H₂O 系電位-pH 図 (第6図) から還元性になると溶液範囲が広くなることから溶解が促進されることが考えられる。

伊藤, 斎藤¹²⁾ により人工 Fe₃O₄ の 0.1N H₂SO₄ 溶液への溶解は H₂S, (NH₂)₂H₂SO₄, SO₂, Cu 粉の存在の下で著しく促進されることが示されている (第7図), Surana, Warren¹³⁾ は Goethite が 0.5M HClO₄ に溶解する際 SO₂ 分圧を増すことによって著しい溶解促進効果を示すと報告している (第8図)。このように還元性の下では Fe 酸化物は酸によく溶解することは明かであるから, ZnO·Fe₂O₃ についても Fe も溶解することが許されるならば, このような考え方も適用され

第8表 還元性の下での浸出残渣の酸溶性¹⁴⁾

例1 浸出残渣 (Zn21.5%, S 0.9%) を焙焼し, S 0.04% としたものに亜鉛精鉱 (Zn 50.2%, S 31.0%) を添加し, N₂ 雰囲気, 180°C において H₂SO₄ 105g/l に溶解した結果

時間 (分)	Zn 浸出率 (%)	
	亜鉛精鉱添加せず	亜鉛精鉱 2.75% 添加
30	36	36
60	40	44
120	43.5	54
240	53.5	70

例2 浸出残渣 (Zn22%, S2.5%) 43g に硫酸ヒドラジン 2g 添加し, 電解尾液 (H₂SO₄ 107g/l) 300g にて N₂ 雰囲気, 160°C で 60 分浸出結果
Zn 浸出率 79% (硫酸ヒドラジン無添加 63%)

例3 浸出残渣 (Zn22% S2.6%) 37g を SO₂ 飽和電解尾液 (Zn57.8g/l, H₂SO₄ 90g/l) 300ml にて第1段 100°C, 60 分, 第2段 (酸素加圧) 180°C, 60 分浸出結果 Zn 浸出率 92% Fe 濃度 3.6g/l
(SO₂ 使用せず Zn 浸出率 82.5% Fe 濃度 5.0g/l)

12) 伊藤公吉, 斎藤 勇: 日本鉱業会誌, **82** (1966), 669.

13) V.S. Surana, I.H. Warren: Trans. Inst. Min. Met., **78** (1969), C 133.

うと思われる。

Veltman, Whayman, Haigh, Pickering¹⁴⁾ は還元性による浸出速度の促進について第8表のような例証を示している。このことから次のような考えに基き2段浸出を考えた。

- 1) Zn の浸出速度は温度の上昇と共に増大するから、浸出液の沸点以上の高温を使用する。
- 2) 過剰の酸が多いほど浸出速度は大きいから、残渣中の Zn 含有量に相当する以上の酸を使用する。
- 3) 第1段浸出処理は非酸化性で行ない、第2段浸出は酸化性で行なう。第1段では残渣中の Fe が Fe^{2+} となってすべて溶解するが、反面第1段の浸出残渣には有価金属の Pb, Ag などが濃縮でき、また第2段浸出では $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ の酸化、加水分解反応がおこり、浸出液中の Fe を除去することができる。

これに基き浸出条件として

- 1) 電解尾液により約 10~30% 固体のスラリーとする。
 - 2) 硫酸を当量の 1.5 倍加える。
 - 3) 150~200°C で浸出する。
 - 4) ZnS , 硫酸ヒドラジン, SO_2 , Zn 末を加えて還元性とし、浸出速度を早める。
- のような条件を提案している。

この方法は 4.1, 4.2, 4.3 に述べた方式を巧みに組み合わせた方法であり、加圧浸出という技術的経済的な問題を解決できれば、最も合理的な方法と考えられる。

4.4 現状における浸出残渣溶解方式について

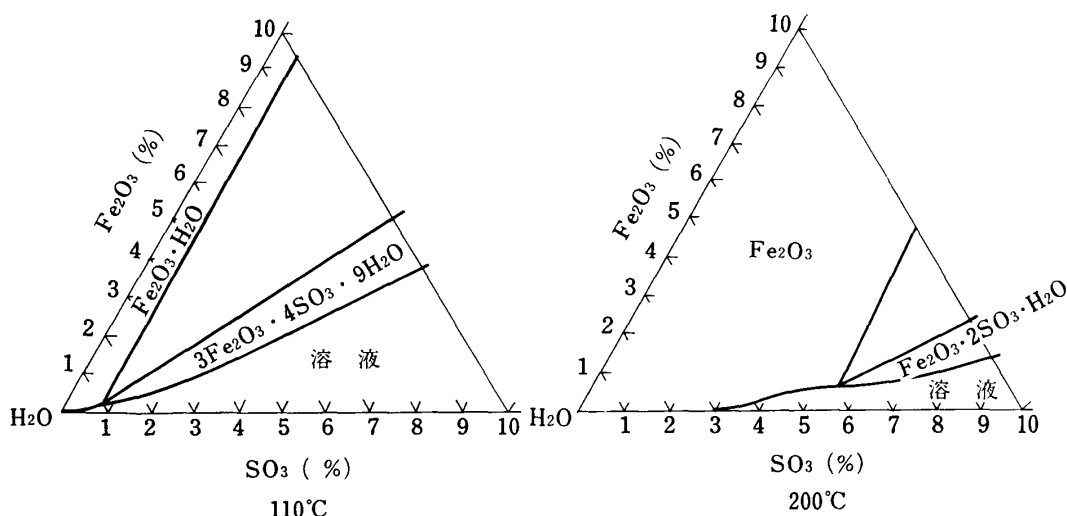
以上に示した研究結果をまとめると、現在妥当と思われる溶解方式は

- 1) 亜鉛電解尾液の沸点近くで溶解する
- 2) 還元性の下で溶解する。

の2つであり、いずれも浸出後の残渣に Pb, Ag などを濃縮し、その処理回収を容易にする利点を有する。しかしいずれの場合も浸出液中の Fe 濃度の増大は避けられないので、この浸出液中の Fe を除去する合理的な方法が解決されているという前提が必要である。

5. 浸出液中の Fe の除去について

前述のように亜鉛製錬浸出残渣の溶解方式は Fe も含めて亜鉛電解尾液で完全に溶解するのであ



第9図 Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O 系状態図¹⁶⁾

14) H.O.K. Veltman, E. Whayman, C.J. Haigh, & R.W. Pickering : 特許公報, 39-30044.

るから、浸出液中には多量の Fe が存在することになる。この Fe を濾過性のよい洗浄容易な沈澱物として除去する方法の開発が次の問題として論ぜられねばならない。

浸出液中の Fe の除去を考えるに当ってはまず $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系状態図を検討する必要がある。これについては Posnjak, Merwin¹⁵⁾ の測定があり、それに基く Carlson, Simons¹⁶⁾ の作った状態図がある (第9図)。これより酸濃度の比較的高い処で液中の Fe を除くには、比較的低温の 100°C 近くでは $3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とし、高温の 200°C では Fe_2O_3 として除去できると考えられる。したがって Fe 除去の方式としては Fe 沈澱物として塩基性硫酸塩をとるか、 Fe_2O_3 をとるかであり、換言すれば脱 Fe 操業を比較的低温で行なうか、あるいは高温で行なうかということになる。

5.1 ジャロサイト (Jarosite) について

第9図に示した $3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ なる塩基性塩は $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ または $2(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と書き直すことができ、これは Carphosiderite あるいは Hydroxonium Jarosite として知られる鉱物である。ノールウエーの Odda の Steintveit¹⁷⁾ は Mitchell¹⁸⁾ による提案と 25°C の硫酸酸性 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液に NaOH, KOH を添加して 5~34 日後に得られた沈澱に関する Ryazanov¹⁹⁾ の研究結果から Carphosiderite よりも溶解度の小さい $\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (Jarosite), $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (Sodium Jarosite), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (Ammonium Jarosite) による Fe 除去を考えた。

時を同じくして全く無関係にオーストラリアの Risdon でも Carphosiderite による Fe 除去の研究が行なわれていたが、Carphosiderite 中の Fe 含有量が常に理論値よりも低いこと、 200°C では Carphosiderite は存在しない (第9図参照) にもかかわらず存在することなどから、化学分析、X線回折による検討の結果、Na, K, NH_4 の存在の下では Jarosite として安定であることを見出し、これによる Fe 除去法を考えた²⁰⁾。全く同様のことはスペインの Asturiana de Zinc でも行なわれており、この Jarosite による除去の特許はこれら3社で共有することになっている。

Jarosite の生成反応は複雑であるが、Steintveit は第9表のようにまとめられると述べている¹⁷⁾。第9表よりこのときの沈澱物は $\text{M}_2^+[\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ なる Jarosite 系の化合物であり、 M^+ は K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $\text{Pb}^{2+}/2$, Ag^+ , H_3O^+ , Rb^+ である。

第9表 Jarosite の生成反応¹⁷⁾

(1) $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	$= 6\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
(2) $4\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$= 2\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
(3) $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$	$= (\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$
(4) $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$= \text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + \text{H}_2\text{SO}_4$
(5) $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$= (\text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$
(6) $= (1) + (2) + (3) :$	
$3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{OH}$	$= (\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$
(7) $= (1) + (2) + (4) :$	
$3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$= \text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + 6\text{H}_2\text{SO}_4$
(8) $= (1) + (2) + (5) :$	
$3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 14\text{H}_2\text{O}$	$= (\text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$

15) S. E. Posnjak, H. E. Merwin : J. Am. Chem. Soc., **44** (1922), 1965.

16) E. T. Carlson, C. S. Simons : Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, (1961), 363.

17) G. Steitveit : Erzmetall, **23** (1970), 532, 日本鉱業会誌 **87** (1971), 638 (著者抄訳)

AIME World Symp. on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, (1970), Vol. 2, 223. Advances in Extractive Metallurgy and Refining, (1972), 521.

18) W. E. Mitchell : US-Pat. 1834960 (1930).

19) B. A. Ryazanov : J. Gen. Chem. USSR, **24** (1954), 1963.

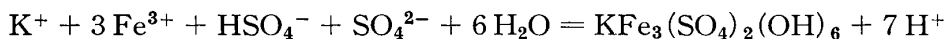
20) C. J. Haigh : Proc. Aust. Inst. Min. Met., (1967) Sept., 49, 日本鉱業会誌 **84** (1968), 668 (著者抄訳)

また Ammonium Jarosite を例にとると $\text{Fe}:\text{NH}_4:\text{SO}_4=1:0.1:1$ (重量比) となる.

Jarosite の 25°C , 1 atm における生成標準自由エネルギー変化は Brown²¹⁾ によると

$$\Delta G_{298}^\circ(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6) = -794.0 \text{ kcal/mole}$$

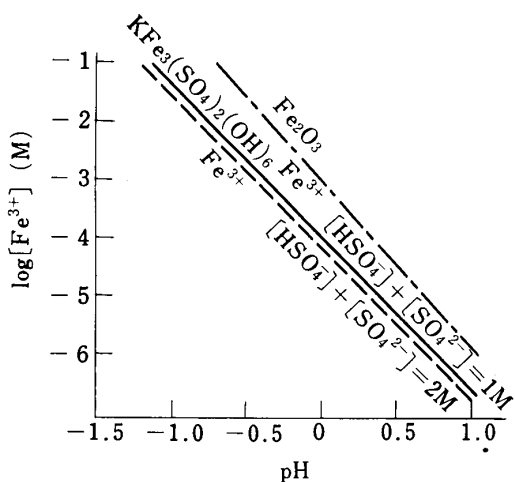
である. しかし 25°C における標準エントロピーは不明であるので, Latimer の方法²²⁾ により推定すると $S_{298}^\circ(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6) = 100 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$ となる. これらのデータより



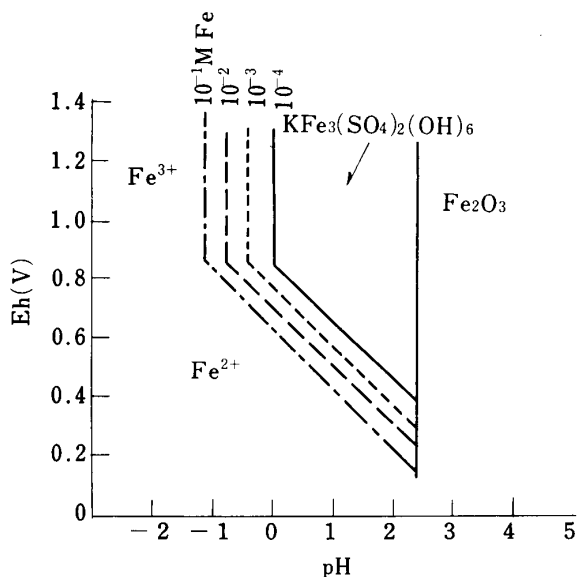
$$\Delta G_{298}^\circ = -20.7 \text{ kcal/mol}, \quad \Delta S_{298}^\circ = 151 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{K}$$

となり, 100°C では

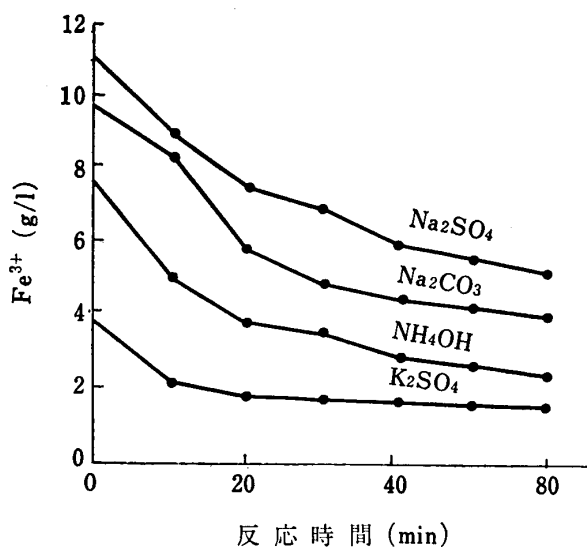
$$\Delta G_{373}^\circ = -32.0 \text{ kcal/mole}$$



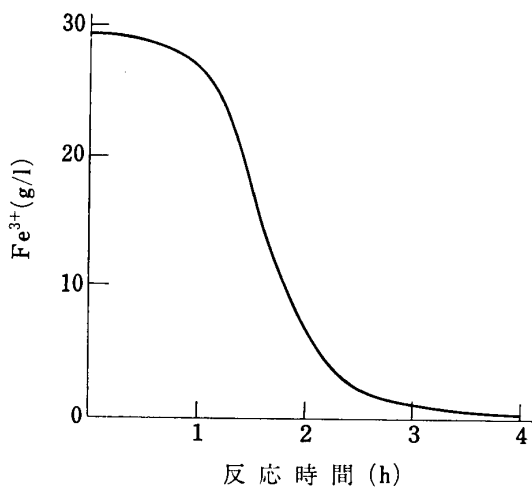
第10図 Jarosite に関する $\log [\text{Fe}^{3+}]$ と pH との関係 (100°C , $[\text{K}^+] = 10^{-3} \text{ M}$)



第11図 電位-pH 図における Jarosite 安定領域 (100°C , $[\text{K}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ M}$)



第12図 ジャロサイト沈澱生成への添加物の影響²⁰⁾ (160°C)



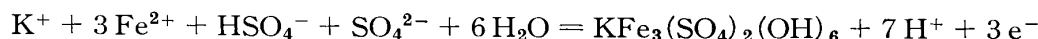
第13図 ジャロサイト沈澱生成の時間的経過¹⁷⁾ (溶液: $\text{Fe } 29.1 \text{ g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 45 \text{ g/l}$, NH_4^+ , Na^+ 添加)

21) J.B. Brown: Can. Mineral., **10** (1970) 696, Mineral. Deposita **6** (1971), 245.

22) W.H. Latimer: Oxidation Potentials, (1952), 359.

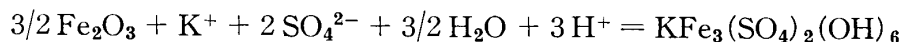
$$\log K_{373} = 18.8$$

を得, また同様に



$$\Delta E_{298}^\circ = 0.47 \text{ V}$$

$$\Delta E_{373}^\circ = 0.40 \text{ V}$$



$$\Delta G_{298}^\circ = -16.7 \text{ kcal/mole}, \Delta S_{298}^\circ = 10 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ K$$

$$\Delta G_{373}^\circ = -17.5 \text{ kcal/mole}, \log K_{373} = 10.2$$

が得られる。これらより $100^\circ C$ における pH と $\log [Fe^{3+}]$ との関係, 電位と pH との関係により Jarosite の安定領域を示すと第 10, 11 図となる。これより Jarosite はかなり酸化性で, pH 2.4 以下の酸性で安定であることがわかる。第 10 図には Fe^{3+} の加水分解平衡についても示したが, 計算に用いた資料の精度を考慮しても Jarosite 沈澱は有効な方法であるといえる。

Jarosite の沈澱速度については Haigh²⁰⁾, Steintveit¹⁷⁾ の測定結果があるが, 第 12 図 (Haigh) は温度の高いため K^+ , Na^+ , NH_4^+ を加えると直ちに液中の Fe 濃度は減少するが, 第 13 図 (Steintveit) は温度が低いので 1 時間位経過した後急速な沈澱がおこり, 2 時間以後は余り進行しないことを示している。しかし液中の最終 Fe 濃度は温度の高いほど, K^+ , Na^+ , NH_4^+ の添加量が多いほど, また酸濃度が低いほど低くなる。例えば同じ Fe 濃度 5 g/l を得るには $180^\circ C$ では H_2SO_4 40 g/l, $95^\circ C$ では H_2SO_4 5 g/l (pH 約 1.5) である。

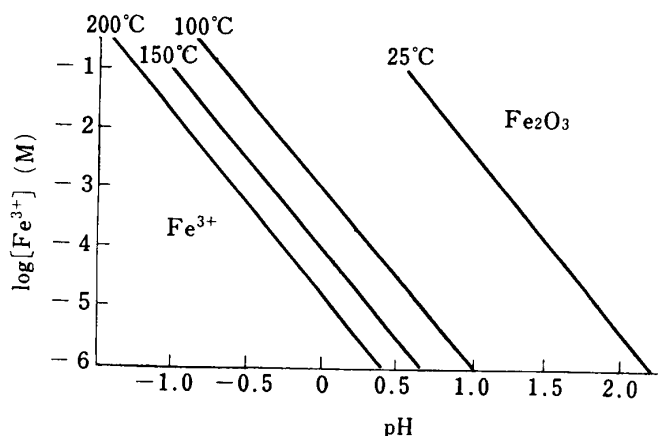
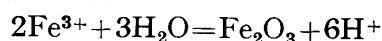
以上のことから Jarosite として浸出液中の Fe を沈澱除去する利点として Haigh, Pickering²³⁾ は

- 1) 沈澱は結晶性で, 沈降しやすく, 濾過, 洗浄できる。
- 2) Jarosite は少量の Na, K, NH_4 を含むのみであるから, 試薬の消費はわずかでよい。
- 3) Jarosite として Fe が沈澱するときに生ずる H_2SO_4 は Fe_2O_3 を沈澱するときよりも少ないから, 中和剤は少量でよい。
- 4) Jarosite は微酸性溶液から析出するので, 中和剤として焼鉍を用いても不溶解による Zn の損失は少なく, 無視できる。
- 5) SO_4 の蓄積がおこる傾向のある亜鉛製錬所では SO_4 の制御ができる。

を挙げている。

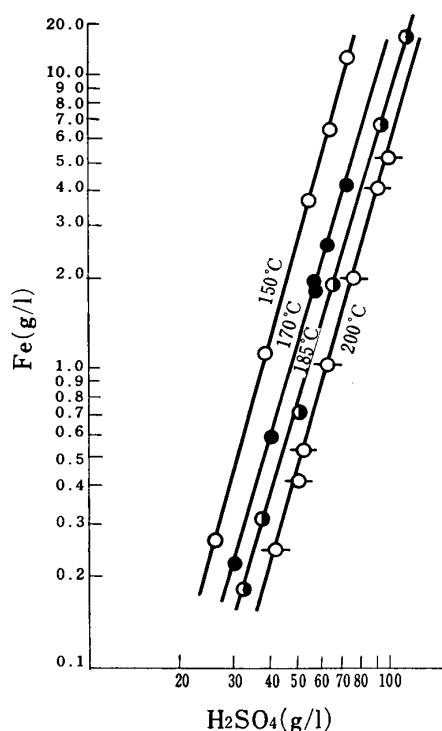
5.2 高温における Fe^{3+} の加水分解について

Fe^{3+} の加水分解平衡

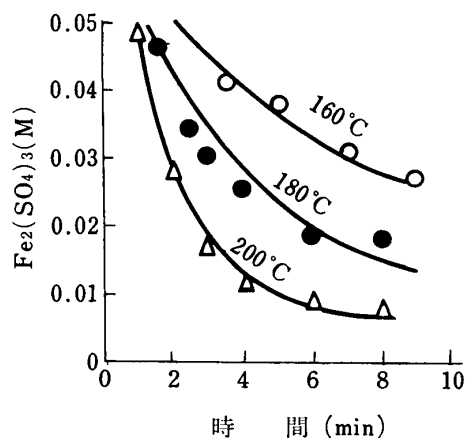


第 14 図 Fe^{3+} の加水分解平衡における $\log [Fe^{3+}]$ と pH との関係

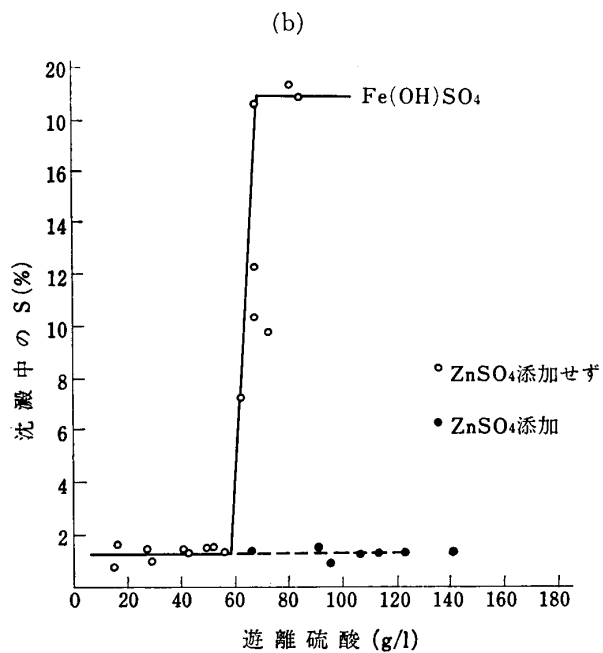
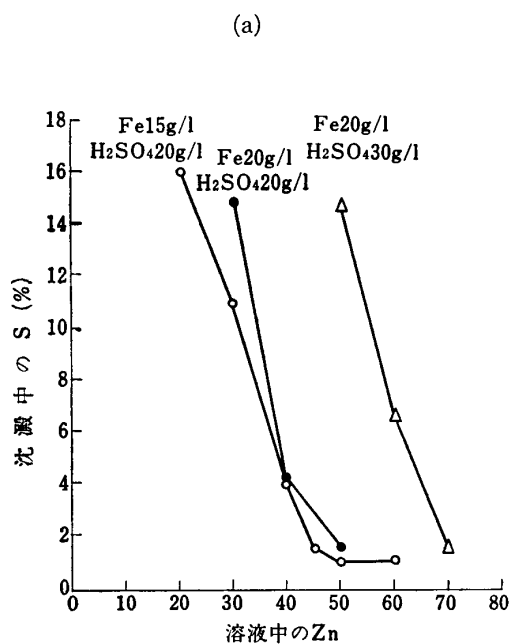
23) C.J. Haigh, R.W. Pickering: AlME World Symp. on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, (1970), Vol. 2, 423

第15図 Fe_2O_3 の硫酸への溶解度²⁴⁾

$150^\circ\text{C} \log [\text{Fe}(\text{g/l})] = 3.86 \log [\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l})] - 6.07$
 $170^\circ\text{C} \log [\text{Fe}] = 3.70 \log [\text{H}_2\text{SO}_4] - 6.10$
 $185^\circ\text{C} \log [\text{Fe}] = 3.91 \log [\text{H}_2\text{SO}_4] - 6.66$
 $200^\circ\text{C} \log [\text{Fe}] = 3.88 \log [\text{H}_2\text{SO}_4] - 6.91$

第16図 Fe^{3+} の加水分解速度²⁵⁾第10表 沈澱 Fe_2O_3 の脱硫実験²⁴⁾

焙焼温度 ($^\circ\text{C}$)	S (%)	Fe (%)
試 料	1.88	63.2
800 (4hr)	0.82	68.2
900 (4hr)	0.42	69.4
1000 (4hr)	0.01	70.0

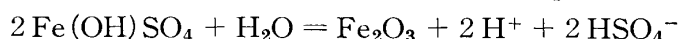
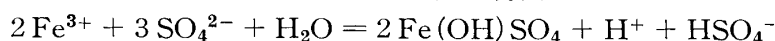
第17図 Fe^{3+} の加水分解に及ぼす ZnSO_4 の影響²⁴⁾

を 25°C から 200°C までの範囲で二、三の温度について $\log [\text{Fe}^{3+}] - \text{pH}$ の関係を図示すると第14図となる。高温はかなりの酸性度においても Fe^{3+} を除去可能であることを示している。梅津、

戸沢, 佐々木²⁴⁾ は Fe_2O_3 の硫酸への溶解度を測定し第 15 図のような結果を得ている. これによると H_2SO_4 100 g/l 溶液でも 200°C においては Fe を 6 g/l まで除去可能である. またこの加水分解速度については酸洗液の再生を目的とする Bruhn, Gerlach, Pawlek²⁵⁾ の測定があり, 第 16 図の結果から反応は速く温度によって著しく促進されることを示し, 速度式として

$$-dc/dt = 5.3 \cdot 10^5 \exp \{-13300/(RT)\} [\text{Fe}^{3+}] - 0.05 [\text{H}^+] \quad (\text{mole/l} \cdot \text{min})$$

を提出している. さらにこの高温における Fe^{3+} の加水分解は



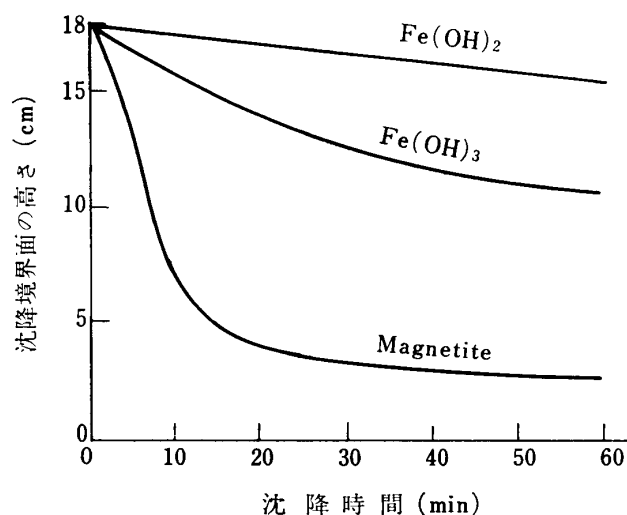
の 2 段でおこり, 第 2 段の反応は酸濃度が高くなると非常におそくなると述べている.

梅津²⁴⁾ はこの加水分解反応におよぼす ZnSO_4 共存の影響を明かにし, 第 17 図に示す結果を得ている. 同じ Fe 初濃度であっても $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 単味の溶液のときは H_2SO_4 60 g/l を境として加水分解生成物の S 含有量は急増し, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ を生成しはじめるに反し, ZnSO_4 が共存すると H_2SO_4 140 g/l までも Fe_2O_3 の沈澱を得られることを示した. またこの Fe_2O_3 を主とする沈澱物中の S は焙焼によっては完全に除去できることも知った (第 10 表).

Худяков, Ключева, Смирнов²⁶⁾ は硫酸第一鉄溶液を高温において酸化, 加水分解せしめると, かなり高い酸濃度でも加水分解がおこり, 沈澱は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を主体とするもので, Fe 初濃度高く, 温度が低いときは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も沈澱することから, 温度 $175 \sim 200^\circ\text{C}$, 酸素分圧 10 atm のときはレンガ色の沈降, 濾過性のよい $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の沈澱が得られると述べている.

5.3 沈降性マグネタイトの生成

下飯坂²⁷⁾ は坑廃水処理の中和生成物を水酸化物ではなく結晶性酸化物として沈澱する方法について報告している. 液中の Fe^{2+} と Fe^{3+} が適当な比で存在するとき, アルカリで中和すると黒色のマグネタイトを生じ, 強磁性を示すことが知られているが, 液中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ をこのような組成比に近付けることは工業的に不可能であるため, Fe^{2+} を石灰で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈澱させこれを適当に酸化してマグネタイトを形成させることを試みた. 第 18 図は中和剤として石灰を用い鉄



第 18 図 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, マグネタイトの沈降特性²⁷⁾
(Fe : $1/3 \times 10^{-1}$ M, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.05 当量添加)

24) 梅津良之, 戸沢一光, 佐々木金一 : 昭和 45 年度日本鉱業会春季大会講演要旨集, 169 頁.

25) G. Bruhn, J. Gerlach, F. Pawlek : Stahl u. Eisen, **85** (1965), 794.

26) И. Ф. Худяков, А. В. Ключева, В. И. Смирнов : Доклады АН СССР, **148** (1963) No. 3, 654, 日本鉱業会誌 **80** (1964), 477 (木内抄訳)

27) 下飯坂潤三 : 日本鉱業会誌, **85** (1969), 755.

分として同量溶液中に存在する場合 ($\text{Fe } 5.6 \text{ g/l}$) の $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, マグネタイトの沈降曲線を示す. マグネタイトは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液をデンパー型浮選機にて液温 30°C で1分間空気混合して生成したものである. マグネタイトの沈降特性がすぐれているのがわかる. 石原産業ではイルメナイトからチタンホワイトを製造するとき酸性廃水中の多量の Fe^{2+} をこの方法によって除去している. しかし浸出残渣の浸出液に対しては $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と一緒に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が沈殿するため直ちに適用できない. しかしながら Andre, Delvaux²⁸⁾ はベルギーの Balen で浸出残渣を浸出した液中の Fe を 90°C 以上の温度で亜鉛精鉱を加えて Fe^{2+} に還元した後, pH を2とし, $90\sim 95^\circ\text{C}$ で空気酸化しながら焼鉱で中和して Fe を除去する方法を開発し, これによる残渣処理設備を建設中と報告している. その詳細は不明であるが, 着想がマグネタイトと似ている点, 沸点以下で操業可能な点興味深い.

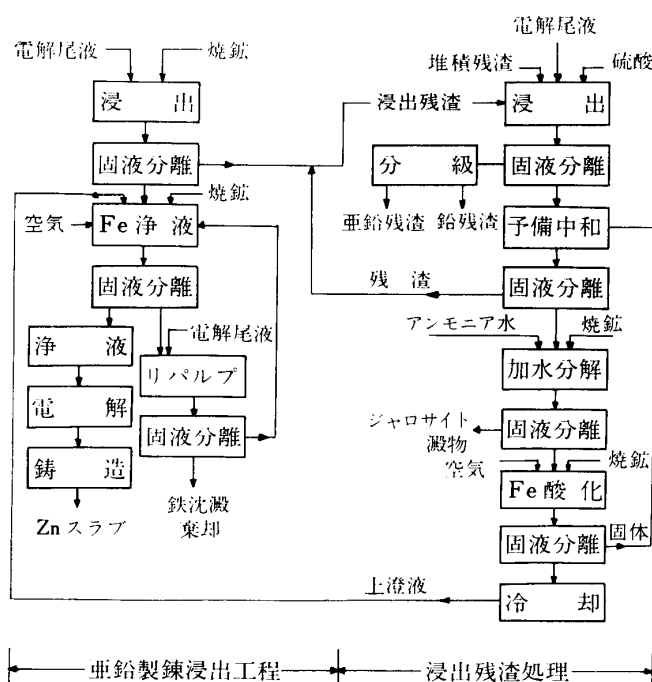
5.4 現状における Fe 除去方式について

Jarosite による Fe 除去方式は比較的低温 95°C で操業可能であり, 沈降濾過性のよい沈殿が得られ, S バランスも制御できるなど多くの利点を有し, 注目されている方法であるが, 第5表でも示すように Jarosite を堆積, 廃棄する場所を求めることがわが国においては不可能であり, この処理方法が解決されない現在まだ実用化するに至っていない.

高温における Fe^{3+} の加水分解反応は 200°C の高温を必要とするためオートクレーブを使用する必要があり, 設備投資を要する点など問題はあるにしても, 生成するものは単純な Fe_2O_3 であり, 鉄資源として利用することもできるから, 公害規制の厳しいわが国においても実用化しうるのであろう. 実際にヘマタイト法として秋田製錬飯島製錬所においてこの方式を採用し, 浸出残渣中の有価金属の回収を行なっている.

6. ジャロサイト法の実例

わが国の現状ではジャロサイト法の採用には多くの困難を伴なうにしても多くの利点を有するこ



第19図 Risdon における浸出残渣処理系統図²³⁾

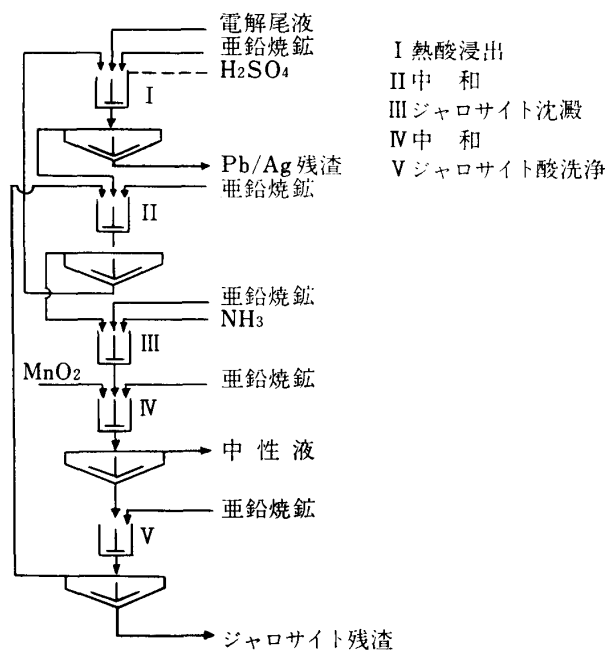
28) J.A. Andre, R.J. Delvaux : AIME (World Symp. on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, (1970) Vol.2, 178.

とから、今後実用化に向って検討されるものと思われる。Risdon, Odda の事例を簡単に紹介してみよう。

Risdon では²³⁾ 1946 年以來の浸出残渣の堆積貯蔵が 800,000 t に達し、160~180 t/day の割合で増加しているため、早急にその処理法を解決する必要がある、ジャロサイト法の開発となった。その系統図は第 19 図に、また主なる処理対象物、副産物、溶液組成を第 11 表に示す。亜鉛電解製錬本系統からの浸出残渣は 0.8~1.0 kg/l のパルプ濃度で、堆積残渣パルプ (75°C に予熱された電解尾液によりリパルプされる) とともに浸出槽に入り、85~95°C で 7 hr 浸出される。こゝにおける主要金属の浸出率は第 11 表に示す。こゝで注意すべきは浸出温度が 95°C をこえると残留 ZnS により Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、 Fe^{2+} 濃度が上昇することと、硫酸濃度 35 g/l 以下になると浸出速度が著しく低下することである。浸出後の残渣は hydrocyclone により分級され、亜鉛に富む残渣 (ZnS 80%) と鉛に富む残渣にわけられる。一方浸出液は pH 0.9 (H_2SO_4 15 g/l) まで中和し、つ

第 11 表 Risdon における浸出残渣処理における各種処理物、生産物の分析例 (%)²³⁾

項 目	Zn	Pb	Fe	Cd	Cu	Co	Mn	T-SS-S	S- SO_4	Ag (g/t)	Au (g/t)	H_2SO_4	その他
Current Residue	22.6	6.5	31.5	0.25	0.25	0.02	2.35		1.5	192	1.1		
Stockpiled Residue	22.8	5.2	29.0	0.22	0.13	0.02	2.35		2.8	184	0.8		
Spent Electrolyte	50g/l											95g/l	
Solution entering	50~55g/l											140~150	
Solution leaving	75~80g/l		25~30g/l									30~40	
			(Fe^{2+} 1~2g/l)										
Undissolved solids	13.2	15.9	6.4	0.19				13.4	6.0	7.0	608		SiO_2 12.0%
Zn rich solids	28.8	5.9	2.9	0.58				17.3	15.4	1.9	938		
Pb rich solids	6.0	27.1	10.3	0.08				8.9	3.6	5.3	463		NH_4^+ 2.3%
Jarosite filter cake	3.5		32							35			NH_4^+ 0.8g/l
Hydrolysis 尾液	90~100g/l		Fe^{3+} 0.5~1.5g/l Fe^{2+} 2~3g/l									3~8	
Extraction (Leaching)	99		93	50	80	75	90						



第 20 図 Odda における亜鉛焼鉛浸出系統図¹⁷⁾

いで 25% NH_3 溶液を理論量の 0.5~0.75 添加し、焼鉱のパルプを加えながら pH を 1.3~1.7 (H_2SO_4 3~8 g/l) に 4.5 hr 保持して Jarosite を生成させ、大部分の Fe を除去する。固液分離後の液はさらに pH 4.5~5.0 とし圧搾空気を吹き込み、 Fe^{2+} を完全に酸化し、本系統の鉄浄液工程に入れる。このプロセスによる年間の Zn バランスを示すと第 12 表となる。

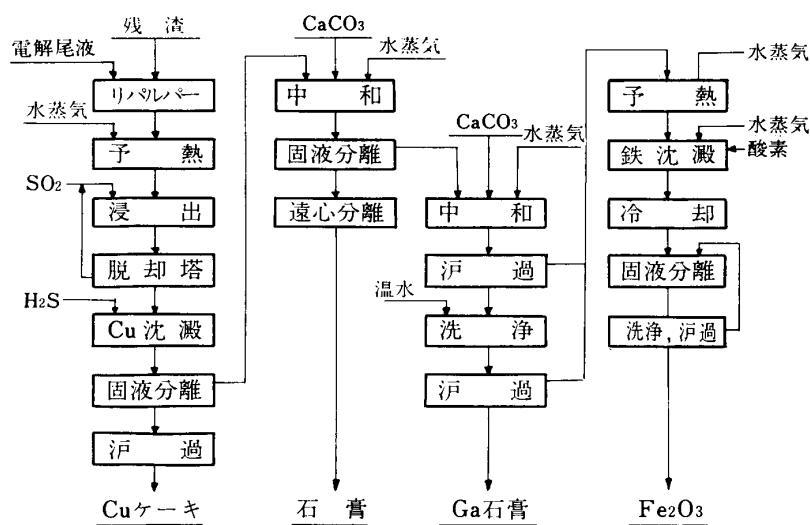
第 12 表 Risdon における浸出残渣処理 Zn 収支²³⁾ (年間)

処理原料中の Zn 量	26080t
浸出残渣	$67000\text{t} \times 0.226 = 15140\text{t}$
堆積残渣	$48000\text{t} \times 0.228 = 10940\text{t}$
損 失	6125
鉛 残 渣	$30500\text{t} \times 0.06 = 1830$
ジャロサイト残渣	$107000\text{t} \times 0.035 = 3745$
電解尾液の損失	360
そ の 他	190
回収 Zn	$26080 - 6125 = 19955$
収 率	$19955/26080 = 0.765$

* 文献 23) の 80% とは多少異なる。

Odda における操業¹⁷⁾ は Risdon のような残渣処理の別系統を有するものではなく、第 20 図に示すように亜鉛焼鉱浸出系統で行なうもので、亜鉛焼鉱を中性浸出した後の残渣あるいは直接亜鉛焼鉱を熱酸浸出により完全に浸出する方式を採っている。すなわち中性浸出後の残渣または亜鉛焼鉱を電解尾液により 95°C で最終濃度 40~60 g/l になるまで浸出し、固液分離後、濾液を 10 g/l H_2SO_4 まで焼鉱で中和し、アンモニア、焼鉱を加え pH 1.5 に 4 hr 保持し、Fe を Jarosite として除去する。この Jarosite は 40 g/l H_2SO_4 溶液で 4 hr 洗浄後廃棄する。この方法により Zn 98%, Cd 90%, Cu 90%, Pb 82%, Ag 82% 回収するという。

このジャロサイト法は世界的な関心が持たれ、最近この方式による 10,000 t/月のプラントが Texas Gulf によって Canada に建設され、その操業についての報告もある²⁹⁾。



第 21 図 秋田製鉄飯島製鉄所の浸出残渣処理系統図³⁰⁾

29) L. White : E.M.J., (1972) July, 66.

7. ヘマタイト法の実例

秋田製錬飯島製錬所においては高温における Fe^{3+} の加水分解を利用した浸出残渣処理法を開発実施しており、ヘマタイト法と名付けている³⁰⁾。この方法の基本は前述の Veltman らの提案¹⁴⁾にあるとはいえ、黒鉱出亜鉛精鉱を長年にわたり処理して来た多くの貴重な技術の上に立つ画期的な方法といえよう。その系統図は第21図に示す。浸出残渣を SO_2 雰囲気の下で（全圧 2kg/cm^2 ） 105°C において電解尾液で浸出し、脱却塔で SO_2 を除き、ついで H_2S 吹込みにより Cu を除去し、固液分離後 pH 4.5 まで中和し、再び澱物（Ga 回収原料）を除いた後の 45g/l Fe を含む液は熱交換器で 120°C とし、脱鉄オートクレープに送られ、 200°C 全圧 18.5kg/cm^2 で酸化、加水分解を行ない、 $\text{Zn } 75\text{g/l}$ 、 $\text{Fe } 3\sim 4\text{g/l}$ の液として本系統に送る。なお詳細については近く発表される予定とのことであるので、それを参照されたい。

8. 結 言

亜鉛電解製錬が亜鉛製錬の主流である現在では、浸出工程で排出される浸出残渣の処理が今後とも大きな課題である。著者ら³¹⁾が先に亜鉄酸亜鉛についてまとめて以来諸種の試み、新しい提案がなされているが、中でも湿式処理がもっとも注目されているものと考え、この問題を取り上げて二、三考察を加えてみた。

ジャロサイト法、ヘマタイト法はそれぞれ製錬技術者のたゆまぬ努力の結晶であり、乾式法を主流とした浸出残渣処理法に大きな波紋を投じた。未解決の問題も多くあると思われるが、環境汚染の少ない方法として今後各所で実用化に向って検討されるであろう。

世界に例のないわが国の厳しい公害規制は非鉄製錬の前途を暗くしたが、その複雑さにおいて類を見ない黒鉱を処理して多くの立派な技術を生み出して来たわが国非鉄製錬技術者は再び世界にさきがける技術を開発することは間違いなく、それが非鉄製錬の将来を明るくするであろう。

終りに本稿をまとめる機会を与えられた本学工学部亀田満雄教授、多くの御教示を賜った秋田大学鉱山学部梅津良之教授、終始激励を戴いた当所矢沢彬教授の諸先生に深く謝意を表す。

30) 恵美元明：第20回非鉄金属製錬研究懇談会講演資料（1972）。

31) 梅津良之、戸沢一光：東北大学選鉱製錬研究所集報，21（1965），195。